

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITEMENT DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

Rec'd PCT/PTO 10 DEC 2004

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
18 décembre 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/104517 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : C23C 14/04(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01696

(22) Date de dépôt international : 6 juin 2003 (06.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/07135 11 juin 2002 (11.06.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
TRAN-THI, Thu-Hoa [FR/FR]; 11, allée des Peupliers,
F-77310 ST FARGEAU-PONTHIERRY (FR).
TRUONG, Thanh-Toan [FR/FR]; 18 rue du Potager,
F-93140 BONDY (FR).(74) Mandataires : LENOIR, Sophie etc.; c/o BREVATOME,
3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR INCORPORATING A COMPOUND IN THE PORES OF A POROUS MATERIAL
AND USES THEREOF(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF D'INCORPORATION D'UN COMPOSE DANS LES PORES D'UN MATERIAU PO-
REUX ET LEURS UTILISATIONS

WO 03/104517 A2

(57) Abstract: The invention concerns a method and device for incorporating a compound in the pores of a porous material selected among microporous and mesoporous materials obtained by sol-gel process, as well as the uses of said method and said device. The method comprises vaporization or sublimation of the compound in a chamber containing the porous material. The invention is useful for doping microporous or mesoporous materials obtained by sol-gel process and, in particular, materials mesoporous relative to structuring surfactants, for making chemical sensors and multisensors, molecular sieves, selective filtering membranes, stationary phases for chromatography, optical or optoelectronic materials.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé et à un dispositif d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux choisi parmi les matériaux microporeux et mésoporeux obtenus par le procédé sol-gel, ainsi qu'aux utilisations de ce procédé et de ce dispositif. Le procédé comprend la vaporisation ou la sublimation du composé dans une enceinte contenant le matériau poreux. Utilisations : dopage de matériaux microporeux et mésoporeux obtenus par le procédé sol-gel et, en particulier, de matériaux mésoporeux aux tensioactifs structurants, pour la fabrication de capteurs et multicateurs chimiques, de tamis moléculaires, de membranes sélectives pour la filtration, de phases stationnaires pour la chromatographie, de matériaux optiques ou optoélectroniques.

**PROCEDE ET DISPOSITIF D'INCORPORATION D'UN COMPOSE
DANS LES PORES D'UN MATERIAU POREUX ET LEURS
UTILISATIONS**

5

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un
10 procédé d'incorporation d'un composé dans les pores
d'un matériau poreux et, plus précisément, d'un
matériau poreux choisi parmi les matériaux microporeux
et mésoporeux obtenus par le procédé sol-gel que l'on
désignera plus simplement, dans ce qui suit, matériaux
15 microporeux et mésoporeux sol-gel.

Elle se rapporte également à un dispositif
permettant de mettre en œuvre ce procédé.

Le procédé selon l'invention, qui est
applicable aussi bien à un composé organique que
20 minéral, conduit, selon les conditions opératoires
utilisées, à une incorporation de ce composé, soit sous
la forme de monomères, soit sous la forme d'agrégats.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on
entend par "monomère", une molécule individualisée,
25 tandis qu'on entend par "agrégat", un assemblage de
plusieurs molécules liées entre elles par des liaisons
non covalentes.

Un des objectifs de l'invention est
l'incorporation, sous la forme de monomères, d'un
30 composé organique et, plus particulièrement d'une

molécule sonde - c'est-à-dire d'une molécule détectable, capable d'interagir spécifiquement avec une espèce moléculaire et d'en révéler la présence et, éventuellement, la concentration au sein d'un mélange 5 complexe -, dans les pores d'un matériau microporeux ou mésoporeux sol-gel et, notamment, d'un matériau mésoporeux aux tensioactifs structurants.

Un matériau microporeux ou mésoporeux ainsi "dopé" par une molécule sonde trouve une application 10 dans la fabrication de capteurs et multicapteurs chimiques et, plus spécialement, de capteurs et multicapteurs destinés à la détection et au dosage de polluants atmosphériques.

Il peut également trouver une application 15 dans de nombreux autres domaines comme la fabrication de tamis moléculaires, de membranes sélectives pour la filtration, de phases stationnaires pour les chromatographies, notamment d'exclusion, ou encore de matériaux optiques tels que des filtres optiques, ou 20 optoélectroniques en exploitant les propriétés non-linéaires d'un matériau dopé.

Etat de la technique antérieure

25 Schématiquement, le procédé sol-gel consiste à former une suspension colloïdale de particules d'oxydes (ou "sol") par hydrolyse et condensation d'un précurseur ou d'un mélange de précurseurs ioniques (sels) et/ou moléculaires 30 (alkoxydes), à sécher le sol de manière à obtenir un "gel" semi-rigide par condensation complémentaire dudit

ou desdits précurseurs, et à soumettre ce gel à un traitement thermique de séchage et de densification.

5 Ce procédé permet de réaliser des matériaux très divers, se présentant sous forme de pièces massives, de poudres, de fibres ou de films, et notamment de films minces microporeux et mésoporeux aptes à servir, après incorporation de molécules sonde, de couches sensibles dans des capteurs et multicapteurs chimiques.

10 Il est généralement admis dans le domaine des matériaux sol-gel qu'un film microporeux comporte des pores d'un diamètre inférieur à 20 Å (angstroms), tandis qu'un matériau mésoporeux comporte des pores d'un diamètre allant de 20 Å à 5 µm (microns).

15 Les matériaux mésoporeux aux tensioactifs structurants (MTS) sont apparus il y a une dizaine d'années suite aux travaux de BECK et al. (*J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834) [1]. Ces matériaux sont obtenus en polycondensant, selon le procédé sol-gel, des 20 réseaux d'oxydes métalliques (alkoxydes de silicium notamment) en présence d'un agent tensioactif dont les molécules forment des micelles organisées à l'échelle nanoscopique.

25 Les MTS ont la particularité de présenter une double porosité : en effet, la polycondensation des réseaux d'oxydes métalliques autour des micelles d'agent tensioactif conduit à la formation d'un matériau inorganique poreux dont les pores forment une première porosité non organisée et qui contient un 30 arrangement compact et ordonné de micelles organiques ; par calcination de ces micelles, une deuxième porosité

apparaît, qui est organisée contrairement à la précédente et dont la structure dépend directement de la taille des micelles et de leur arrangement tridimensionnel.

5 Les MTS ont, comme autre particularité, de présenter des pores dont le diamètre est ajustable. En effet, il est possible de faire varier le diamètre des pores de la première porosité d'environ 5 à 18 Å, notamment par le choix des oxydes métalliques servant
10 de précurseurs lors de la préparation des MTS, et de faire varier le diamètre des pores de la deuxième porosité d'environ 10 à 100 Å en jouant sur la longueur de la chaîne de l'agent tensioactif ou en utilisant un agent apte à gonfler les micelles d'agent tensioactif.

15 Les caractéristiques des MTS qui viennent d'être évoquées en font un matériau particulièrement intéressant pour la réalisation de capteurs et multicapteurs chimiques et, notamment, de capteurs et multicapteurs destinés à détecter et quantifier les
20 polluants atmosphériques.

En effet : d'une part, la porosité non organisée des MTS peut servir de tamis moléculaire et favoriser la diffusion des polluants de petite taille ou des gaz dont on veut étudier les interférences ;
25 d'autre part, le diamètre des pores de la porosité organisée peut être ajusté de telle sorte que, après incorporation dans ces pores d'une molécule sonde capable d'interagir avec une famille de polluants, l'espace restant corresponde au diamètre cinétique d'un
30 polluant particulier de cette famille. Ainsi, à la spécificité des molécules sonde vis-à-vis d'une famille

de polluants, s'ajoute une spécificité du diamètre des pores vis-à-vis d'un polluant particulier de cette famille. Cette double spécificité permet d'éviter ou, à tout le moins, de limiter les risques d'interférence 5 entre des polluants de même nature mais de taille différente.

L'incorporation de molécules sonde dans les pores de MTS en vue de l'utilisation de ces derniers comme couches sensibles de capteurs et multicapteurs 10 chimiques, doit satisfaire à trois exigences principales :

- les molécules sonde ne doivent pas se décomposer au cours de leur incorporation sous peine de perdre leur réactivité vis-à-vis des polluants et leur 15 aptitude à servir de révélateurs ;

- elles ne doivent pas se retrouver dans les pores sous la forme d'agrégats mais seulement sous la forme de monomères, la présence d'agrégats dans les pores affectant à la fois la diffusion des polluants 20 vers les sites réactifs, la réactivité des molécules sonde vis-à-vis des polluants et les propriétés qui les rendent détectables ; et

- elles ne doivent pas non plus se retrouver dans les pores sous une forme solvatée pour 25 des raisons identiques de gêne diffusionnelle et réactionnelle.

Ces contraintes existent également dans le cas de l'incorporation d'une molécule sonde dans les pores d'un matériau poreux sol-gel autre qu'un MTS.

30 Autant un certain nombre de techniques ont été proposées à ce jour pour incorporer un composé dans

les pores d'un matériau microporeux ou mésoporeux préparé par un procédé autre que le procédé sol-gel comme, par exemple, la sorption en phase liquide, la sorption en phase gazeuse, la sorption par réaction à 5 l'état solide, l'échange d'ions (voir à cet égard la mise au point publiée par Schulz-Ekloff et al. dans *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 51, 91-138, [4]), autant les procédés visant à incorporer un composé dans les pores d'un matériau microporeux ou mésoporeux 10 obtenu par le procédé sol-gel sont en nombre très limité.

En fait, il s'agit essentiellement de procédés qui consistent à ajouter le composé au sol avant que celui-ci ne se condense en gel. Ces procédés, 15 qui sont notamment décrits dans les brevets US n°5,650,311 [2] et n°5,824,526 [3], présentent de multiples inconvénients.

En effet, dans la mesure où le sol comprend, en tant que solvants, de l'eau et de 20 l'alcool, ils sont, en premier lieu, inadaptés à l'incorporation de composés sensibles à l'eau en raison d'un risque majeur d'hydrolyse de ces composés. Ils sont également inadaptés à l'incorporation de composés hydrophobes qui, du fait de leur faible solubilité dans 25 l'eau et l'alcool, ne peuvent être incorporés qu'en de très petites quantités et vont avoir tendance à former des agrégats dans le sol et, partant, à se retrouver sous cette même forme dans le matériau final. Par ailleurs, au cours de la gélification du sol, les 30 solvants interstitiels s'évaporent progressivement en entraînant avec eux des molécules du composé incorporé,

créant ainsi un gradient de concentration de ce composé dans le matériau final.

Les procédés décrits dans les brevets US précités posent encore une autre difficulté qui est celle de parvenir à extraire totalement les solvants présents dans le matériau final, notamment lorsque ceux-ci interagissent avec la surface des pores, afin d'éviter que le composé incorporé ne soit présent dans les pores sous une forme solvatée.

Enfin, ils ne permettent pas de contrôler l'incorporation du composé pendant que celle-ci s'effectue et ce n'est qu'après séchage du gel et évaporation des solvants résiduels, c'est-à-dire lorsque le composé incorporé a cessé de migrer vers la surface du matériau, qu'il devient possible de vérifier si l'incorporation s'est déroulée de manière satisfaisante.

Le problème se pose, par conséquent, de fournir un procédé d'incorporation d'un composé dans les pores un matériau microporeux ou mésoporeux sol-gel qui :

- permette, selon la destination de ce matériau, d'incorporer le composé uniquement sous la forme de monomères ou, au contraire, sous la forme 25 d'agrégats,

- n'emploie pas ou que de façon très limitée de solvant,

- ne risque pas de provoquer une dégradation du composé, que ce soit par hydrolyse, 30 décomposition thermique ou autre,

- soit applicable au plus grand nombre possible de composés, qu'ils soient minéraux ou organiques, hydrophobes ou hydrophiles, ...,

5 - offre la possibilité, si on le souhaite, de contrôler l'incorporation du composé au fur et à mesure qu'elle s'effectue, et qui de plus

- soit simple à mettre en œuvre et à des coûts acceptables et ce, aussi bien à une échelle industrielle qu'expérimentale.

10 Ce problème est résolu par la présente invention qui propose un procédé d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux choisi parmi les matériaux microporeux et mésoporeux sol-gel, ainsi qu'un dispositif spécialement conçu pour mettre
15 en œuvre ce procédé.

Exposé de l'invention

20 Le procédé d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend la vaporisation ou la sublimation de ce composé dans une enceinte contenant ledit matériau.

25 Ainsi, le procédé selon l'invention est basé sur l'utilisation d'un changement d'état physique du composé pour en obtenir l'incorporation dans les pores d'un matériau poreux, ce changement consistant, soit en un passage de l'état liquide à l'état gazeux, soit en un passage direct de l'état solide à l'état
30 gazeux.

La température à laquelle un composé se vaporise ou se sublime dépend de la pression à laquelle il se trouve, en sorte qu'il est possible de jouer sur la pression pour modifier cette température. Ceci est parfaitement illustré par le diagramme de phases P/T d'un corps pur. Les températures de vaporisation et de sublimation disponibles dans la littérature correspondent, en l'absence d'indications contraires, à celles établies à la pression atmosphérique et sont susceptibles d'être substantiellement abaissées par l'utilisation de pressions inférieures, c'est-à-dire par l'utilisation du vide.

Selon l'invention, les conditions de température et de pression dans lesquelles le composé est vaporisé ou sublimé sont choisies, en premier lieu, en fonction de la température de décomposition thermique de ce composé.

En effet, il est souhaitable que la température à laquelle le composé est vaporisé ou sublimé soit inférieure d'au moins 30°C et, de préférence, d'au moins 50°C à la température à laquelle il se décompose, afin d'écartier tout risque de décomposition thermique dudit composé au cours de son incorporation dans les pores du matériau poreux.

La température de décomposition thermique d'un grand nombre de composés est connue, auquel cas elle est généralement indiquée dans des ouvrages de référence tels que le MERCK INDEX, douzième édition, ou des catalogues de fournisseurs de produits chimiques comme le catalogue de la société ALDRICH-CHIMIE.

Lorsque la température de décomposition d'un composé n'est pas connue, alors elle peut être déterminée, par exemple en portant le composé à des températures de plus en plus élevées et en surveillant 5 la température à laquelle il se consume ou celle à laquelle il perd ses propriétés, par exemple d'absorbance, de fluorescence, de luminescence ou autre.

Aussi, quel que soit le composé devant être 10 incorporé, il est possible de définir, pour ce composé, une température opératoire maximale, cette température étant, conformément à l'invention, inférieure d'au moins 30°C et, de préférence, d'au moins 50°C à la température de décomposition thermique dudit composé, 15 selon la marge de sécurité que l'on souhaite se ménager.

Les conditions de température et de pression auxquelles le composé est vaporisé ou sublimé sont choisies, en second lieu, en fonction de la 20 nécessité et/ou de la possibilité que l'on a à opérer à une température inférieure à celle à laquelle il se vaporise ou se sublime à la pression atmosphérique, compte tenu notamment des appareillages dont on dispose.

25 Ainsi, par exemple, dans le cas où le composé présente, à la pression atmosphérique, une température de vaporisation ou de sublimation très élevée (de l'ordre de plusieurs centaines de degrés) et où on ne peut pas ou on ne veut pas opérer à cette température, pour des raisons d'équipement, de sécurité 30 ou plus simplement de confort opératoire, alors on

opérera sous vide, à une pression permettant d'abaisser la température de vaporisation ou de sublimation du composé à une valeur acceptable.

Par contre, dans le cas où le composé 5 présente une grande tension de vapeur et est apte à se vaporiser ou se sublimer à une température peu ou moyennement élevée à la pression atmosphérique, on pourra aussi bien opérer à cette température et cette pression qu'à une température inférieure sous vide.

Un autre critère susceptible d'être pris en considération pour le choix des conditions de température et de pression auxquelles le composé est vaporisé ou sublimé, est la vitesse à laquelle on souhaite incorporer ce dernier dans les pores du 10 matériau poreux, cette vitesse étant elle-même choisie en fonction de la forme moléculaire (monomères ou agrégats) sous laquelle on désire que le composé soit présent dans les pores.

En effet, pour incorporer le composé dans 20 les pores du matériau poreux uniquement sous la forme de monomères, il est souhaitable d'utiliser des conditions de température et de pression propres à permettre à la vaporisation ou à la sublimation de s'effectuer très lentement de façon à ce que la 25 diffusion du composé à l'intérieur des pores soit la plus homogène possible sur l'ensemble du matériau.

Par contre, lorsque la contrainte d'incorporation du composé dans les pores du matériau poreux sous la forme de monomères n'existe pas et que 30 la finalité de la vaporisation ou de la sublimation est d'incorporer la plus grande quantité possible de

composé dans les pores, par exemple si ce matériau est destiné à servir de tamis moléculaires, alors il est souhaitable d'utiliser des conditions de température et de pression propres à permettre un remplissage des pores le plus rapide possible.

Or, pour une pression donnée, un composé se vaporise ou se sublime d'autant plus vite que la température du milieu dans lequel il se trouve est plus élevée, tandis que, pour une température donnée, un composé se vaporise ou se sublime d'autant plus vite que la pression qui règne dans le milieu dans lequel il se trouve est plus faible.

Aussi, il est possible de moduler la vitesse à laquelle un composé se vaporise ou se sublime en jouant sur la température ou la pression à laquelle on effectue cette vaporisation ou sublimation.

Selon l'invention, on essaie d'opérer, de préférence, à une température la plus proche possible de la température ambiante et, en tout état de cause, à une température qui n'excède pas 200°C.

De ce fait, on vaporise ou sublime le composé, de préférence, sous vide, auquel cas le procédé selon l'invention comprend :

a) la mise sous vide de l'enceinte 25 contenant le composé et le matériau poreux jusqu'à obtention du vide désiré, et optionnellement,

b) le chauffage de l'enceinte à la température choisie pour vaporiser ou sublimer le composé.

Quoi qu'il en soit, c'est la température choisie pour opérer qui détermine si le composé est

vaporisé ou sublimé. En effet, s'il se trouve, à cette température, sous une forme liquide, alors il est vaporisé, tandis que s'il se trouve sous une forme solide, par exemple pulvérulente, ou pâteuse, alors il 5 est sublimé.

Lorsque le composé se présente sous la forme d'une pâte, l'invention prévoit de le sublimer sous vide après en avoir séparé les agglomérats par dissolution au moins partielle de la pâte dans un 10 solvant volatil qui sera ensuite aisément éliminé à la température ambiante lors de l'installation du vide dans l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux.

Selon une disposition avantageuse de 15 l'invention, dans le cas où il est prévu de vaporiser ou de sublimer le composé sous vide, l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux est refroidie à une température inférieure ou égale à -40°C juste avant sa mise sous vide, afin d'éviter que cette 20 dernière ne provoque une brusque aspiration et une dispersion du composé dans tout le volume de l'enceinte. Ce refroidissement peut, par exemple, être obtenu en immergeant l'enceinte dans de l'azote liquide ou dans un bain de carboglace et d'éthanol.

Selon une autre disposition avantageuse de 25 l'invention, dans le cas où il est prévu de vaporiser ou de sublimer le composé à une température supérieure à la température ambiante, l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux est chauffée par 30 immersion dans un bain d'huile maintenu à la température choisie pour vaporiser ou sublimer le

composé, ce mode de chauffage garantissant, en effet, un apport particulièrement homogène de chaleur.

Toutefois, elle peut également être chauffée au moyen d'un bain d'eau chaude ou de 5 résistances électriques chauffantes.

Quel que soit le mode de chauffage de l'enceinte retenu, le matériau poreux est, de préférence, isolé thermiquement de la paroi et du fond de cette enceinte de manière à ce que le composé sous 10 forme gazeuse puisse se condenser ou se solidifier, une fois au contact des parois des pores du matériau poreux.

L'utilisation d'un bain d'huile n'est pas réservée au seul cas où le composé est destiné à être 15 vaporisé ou sublimé à une température supérieure à la température ambiante. En effet, elle peut aussi être envisagée pour opérer à température ambiante en vue de garantir une homogénéité de la température sur le pourtour de l'enceinte et le maintien de cette enceinte 20 à une température constante.

Selon l'invention, la quantité de composé mise à vaporiser ou à sublimer est, de préférence, choisie en fonction du volume poreux du matériau poreux et de la quantité de composé que l'on souhaite 25 incorporer dans les pores de ce matériau selon sa destination.

Il est, en effet, possible de déterminer la quantité optimale de composé devant être présente dans les pores du matériau poreux en fonction de 30 l'utilisation qui lui est réservée.

Ainsi, par exemple, dans le cas où il est destiné à servir de couche sensible dans un capteur chimique et où, de ce fait, le composé à incorporer est une molécule sonde comme un fluorophore, il convient 5 que la quantité de fluorophore présente dans les pores soit suffisamment élevée pour qu'il soit facile de le détecter, mais sans l'être trop pour que l'analyte devant être détecté puisse pénétrer dans les pores, interagir avec le fluorophore et pour que cette 10 interaction se traduise par une variation significative de la fluorescence émise par le fluorophore.

Le volume poreux d'un matériau poreux peut être mesuré par les techniques d'adsorption et de désorption de gaz à basse température. En divisant ce 15 volume poreux par le volume d'une molécule du composé à incorporer, on obtient le nombre maximal de molécules de ce composé susceptible d'être incorporé par unité de poids de matériau poreux. Connaissant le poids moléculaire du composé, on peut alors aisément calculer 20 la quantité maximale en poids de composé susceptible d'être incorporée par unité de poids de matériau poreux et, partant, d'être mise à vaporiser ou sublimer pour saturer les pores d'1 g de matériau.

Une fois cette quantité maximale connue, il 25 est alors possible de déterminer, par quelques essais expérimentaux, la quantité de composé à vaporiser ou à sublimer la plus adaptée au résultat recherché.

Selon encore une disposition avantageuse de l'invention, le procédé comprend une ou plusieurs 30 opérations de contrôle de l'incorporation du composé au fur et à mesure que celle-ci s'effectue. Une telle

disposition s'avère être, en effet, très utile lorsque l'on souhaite définir les conditions opératoires (température, pression et durée de la vaporisation ou de la sublimation, quantité de composé à utiliser, ...) 5 les plus adaptées à l'obtention d'un résultat particulier (par exemple, l'incorporation du composé uniquement sous la forme de monomères ou l'obtention d'un taux spécifique de remplissage des pores). Elle permet également de vérifier que l'incorporation du 10 composé s'effectue correctement par rapport au résultat recherché et, si nécessaire, de modifier les conditions opératoires en conséquence.

De préférence, ce contrôle est réalisé par des mesures optiques, par exemple d'absorbance, de 15 fluorescence, de luminescence ou analogue.

Selon l'invention, le matériau poreux se présente préférentiellement sous la forme d'un bloc, par exemple parallélépipédique, ou d'une ou plusieurs couches minces recouvrant l'une et/ou l'autre des faces 20 d'un substrat inerte comme une lame de quartz ou de verre.

En variante, il est toutefois possible de mettre en œuvre le procédé de l'invention avec un matériau poreux pulvérulent.

25 Le procédé selon l'invention s'est avéré convenir aussi bien à l'incorporation de composés dans les pores de matériaux inorganiques que dans ceux de matériaux ou hybrides organique-inorganiques, et, en particulier dans les pores de MTS, tous ces matériaux 30 pouvant être à base de silicium, de vanadium, de

titane, d'étain, de zirconium, de gallium ou encore d'un mélange de ceux-ci.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. En effet :

5 - la vaporisation ou la sublimation du composé à incorporer n'utilisant aucun solvant, le procédé évite à la fois que ce composé ne se retrouve dans les pores sous une forme solvatée et qu'un gradient de concentration du composé ne s'instaure au
10 sein du matériau poreux ;

- au contraire, il aboutit à une distribution très homogène du composé dans les pores du matériau poreux ;

15 - il offre la possibilité d'incorporer le composé sous une forme (monomères ou agrégats) et en une quantité parfaitement adaptées à l'usage auquel le matériau poreux est destiné ;

20 - il permet de vérifier, au fur et à mesure que l'incorporation s'effectue, que celle-ci répond bien aux objectifs que l'on s'est fixé et de modifier, le cas échéant, les conditions opératoires en conséquence ;

25 - il utilise de très faibles quantités de composé, y compris dans le cas où l'on cherche à saturer les pores du matériau poreux, en sorte que, lorsque la vaporisation ou la sublimation est réalisée en présence d'une source de chaleur, on n'observe pas de gradient de température dans l'enceinte dans laquelle s'effectue cette vaporisation ou sublimation ;

30 - il est applicable à un très grand nombre de composés puisqu'en principe tous les composés sont

vaporisables ou sublimables, ainsi qu'à des matériaux poreux très différents ;

5 - il est simple à mettre en œuvre et offre, notamment, la possibilité de travailler à des températures raisonnables ; il ne nécessite pas d'appareillages complexes et coûteux.

A cet égard, la présente invention a également pour objet un dispositif qui permet de mettre en œuvre le procédé selon l'invention et qui comprend :

- 10 - une enceinte munie d'une ouverture,
- des moyens pour immobiliser au moins un échantillon de matériau poreux dans l'enceinte,
- des moyens pour isoler thermiquement cet échantillon de la paroi et du fond de l'enceinte,
- 15 - des moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte, et
- des moyens pour raccorder l'enceinte à un système producteur de vide.

Selon un premier mode de réalisation
20 préféré du dispositif, les moyens pour immobiliser l'échantillon de matériau poreux servent aussi de moyens pour l'isoler thermiquement de la paroi et du fond de l'enceinte.

De préférence, ces moyens comprennent un
25 support, par exemple de forme cylindrique, cubique ou tronconique, qui est constitué d'un matériau isolant comme du téflon®, qui est solidaire du fond de l'enceinte et qui est muni de moyens pour maintenir ledit échantillon.

30 Ces moyens de maintien consistent, par exemple, en une rainure traversant la face du support

opposée à celle en contact avec le fond de l'enceinte et dans laquelle peut être insérée, soit une des extrémités de l'échantillon si celui-ci se présente sous la forme d'un bloc ou d'une ou plusieurs couches 5 minces recouvrant l'une et/ou l'autre des faces d'un substrat, soit la base d'une coupelle contenant l'échantillon si celui-ci se présente sous une forme pulvérulente.

Le maintien de l'échantillon ou de la 10 coupelle peut être renforcé par la présence, le long de cette rainure, d'un ou plusieurs éléments élastiques ou flexibles.

Par ailleurs, dans ce premier mode de réalisation préféré du dispositif, les moyens pour 15 fermer hermétiquement l'enceinte servent aussi de moyens pour la raccorder au système producteur de vide tel qu'une rampe à vide.

Avantageusement, ces moyens comprennent un obturateur constitué par un premier tube qui est muni, 20 à l'une de ses extrémités, de moyens pour sa fixation hermétique sur l'enceinte et, à l'autre de ses extrémités, d'un robinet à vide, et qui porte latéralement un deuxième tube terminé par des moyens pour sa connexion au système producteur de vide, la 25 zone d'abouchement du deuxième tube sur le premier étant telle que la communication entre ces deux tubes peut être ouverte ou fermée par rotation du robinet à vide.

De préférence, l'enceinte est constituée 30 d'un matériau transparent comme du quartz ou du verre, pour permettre un contrôle, par des mesures optiques,

de l'incorporation du composé au fur et à mesure que celle-ci s'effectue.

Avantageusement, l'enceinte est une cuve optique à quatre faces.

5 Selon un autre mode réalisation préféré du dispositif, celui-ci comprend de plus des moyens pour le raccorder conjointement avec au moins un autre dispositif tel que précédemment défini, à un système producteur de vide.

10 Selon encore un autre mode de réalisation préféré du dispositif, l'enceinte contient une pluralité de tubes propres à contenir chacun au moins un échantillon de matériau poreux, chaque tube étant muni de moyens pour immobiliser l'échantillon qu'il 15 contient et de moyens pour l'isoler thermiquement des autres tubes, du fond de l'enceinte, et, le cas échéant, de la paroi de cette enceinte.

Dans ce dernier mode de réalisation préféré du dispositif, les moyens pour immobiliser 20 l'échantillon de matériau poreux servent aussi à l'isoler thermiquement du fond de l'enceinte.

De préférence, ces moyens comprennent, là également, un support constitué d'un matériau isolant, qui est solidaire du fond de l'enceinte et qui est muni 25 de moyens pour maintenir ledit échantillon.

Par ailleurs, les moyens pour isoler thermiquement l'échantillon de matériau poreux des autres tubes et, le cas échéant, de la paroi de l'enceinte sont constitués par la paroi du tube dans 30 lequel il se trouve, cette paroi étant formée d'un matériau isolant comme du téflon®.

Dans ce dernier mode de réalisation préféré du dispositif, les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte servent également de moyens pour la raccorder au système producteur de vide et comprennent, 5 d'une part, un couvercle apte à être fixé hermétiquement sur l'enceinte, et, d'autre part, un obturateur constitué par un premier tube qui est muni, à l'une de ses extrémités, de moyens pour sa fixation hermétique sur le couvercle et, à l'autre de ses 10 extrémités, d'un robinet à vide, et qui porte latéralement un deuxième tube terminé par des moyens pour sa connexion au système producteur de vide, la zone d'abouchement du deuxième tube sur le premier étant telle que la communication entre ces deux tubes 15 peut être ouverte ou fermée par rotation du robinet à vide.

L'invention a de plus pour objet l'utilisation d'un procédé ou d'un dispositif tel que précédemment défini, pour incorporer un composé 20 organique sous la forme de monomères dans les pores d'un matériau poreux choisi parmi les matériaux microporeux et mésoporeux sol-gel et, plus particulièrement, dans les pores d'un matériau mésoporeux aux tensioactifs structurants (MTS), tous 25 ces matériaux pouvant être à base de silicium, de vanadium, de titane, d'étain, de zirconium, de gallium ou encore d'un mélange de ceux-ci.

A titre d'exemples de MTS, on peut citer ceux connus sous les appellations M41S, MCM-41, MCM-48, 30 SBA, HMS, MSU, FSM-16, PCH et ZSM.

De préférence, le matériau poreux se présente sous la forme d'un bloc ou d'une ou plusieurs couches minces recouvrant l'une et/ou l'autre des faces d'un substrat inerte, tandis que le composé est une 5 molécule sonde apte à détecter et, éventuellement, quantifier un analyte, c'est-à-dire en pratique un marqueur ou un ligand couplé à un marqueur.

Dans le cadre de l'invention, on entend par "marqueur", une molécule douée d'une propriété physique 10 particulière qui la rend détectable et identifiable. Par ailleurs, on entend par "ligand", une molécule capable d'interagir avec un analyte par collision ou en formant avec lui un complexe par un lien physique ou chimique.

15 Ainsi, selon l'aptitude du marqueur à interagir avec l'analyte, il peut être utilisé seul ou conjugué à un ligand apte, lui, à interagir avec ledit analyte.

A titre d'exemples de marqueurs 20 susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer les fluorophores comme le Bodipy, la 1,3-diphényl-1,3-dipropanedione, le difluorure dibenzoylméthanatobore et ses dérivés (naphtoyl-benzoyl, biphenylcarbonyl-benzoyl, biphenyl- 25 carbonyl-naphtoyl, méthoxybenzoyl-benzoyl), la phényl-hydrazine et ses dérivés nitrés et chlorés, la O-pentafluorobenzylhydroxylamine, l'anthracène et ses dérivés, le bi-anthryl et ses dérivés, le pyrène et ses dérivés, le pyrénon, la pyranine, la fluoroscéine, le 30 vert orégon, la rhodamine et ses dérivés, la cyanine et ses dérivés, les porphyrines, les phtalocyanines, les

porphyrazines, le tétracyanoquinodiméthane et ses dérivés ; les luminophores comme le luminol et la luciférine ; les chromophores comme le xanthène, l'anthraquinone, les monoazoïques, les diazoïques et le 5 triphénylméthane.

Un matériau microporeux ou mésoporeux obtenu par le procédé sol-gel et dont les pores renferment une molécule sonde sous la forme de monomères, présente un grand intérêt pour la 10 fabrication de capteurs chimiques et, a fortiori, de multicapteurs chimiques (un multicapteur étant constitué d'une pluralité de capteurs) destinés à détecter ou à doser un ensemble d'analytes et, plus spécialement, des polluants atmosphériques (CO, CO₂, 15 NO₂, NO, SO₂, CH₂O et autres aldéhydes, benzène, toluène, xylènes, éthylbenzène ...) ou des molécules gazeuses utilisées dans le domaine de la microélectronique (Cl₂, BCl₃, AlCl₃, ...).

Ainsi, par exemple, un matériau renfermant 20 comme molécule sonde, de la phénylhydrazine, l'un de ses dérivés nitrés ou chlorés, ou de la O-pentafluorobenzylhydroxylamine pourra être utilisé pour capter le formaldéhyde ou d'autres aldéhydes présents sous forme gazeuse dans l'air.

25 Un matériau renfermant comme molécule sonde, de la 1,3-diphényl-1,3-dipropanedione pourra être utilisé pour capter les gaz BCl₃ et AlCl₃.

Un matériau renfermant comme molécule sonde, du difluorure dibenzoylméthanatobore ou l'un de 30 ses dérivés (naphtoyl-benzoyl, biphenylcarbonyl-benzoyl, biphenylcarbonyl-naphtoyl, méthoxybenzoyl-

benzoyl) pourra être utilisé pour capter le benzène et ses dérivés substitués, tandis qu'un matériau renfermant comme molécule sonde, une porphyrine ou une phtalocyanine métallée pourra être utilisé pour capter 5 le CO, le NO et/ou le NO₂.

L'invention a donc encore pour objet l'utilisation d'un procédé ou d'un dispositif tel que précédemment défini, pour la fabrication d'un capteur ou multicapteur chimique, notamment pour la détection 10 ou le dosage de polluants atmosphériques.

Outre les dispositions qui précédent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui est donné à titre illustratif et non limitatif, en 15 référence aux dessins annexés.

Brève description des dessins

La figure 1 est une vue schématique en 20 coupe verticale d'un dispositif selon l'invention dans un premier mode de réalisation.

La figure 2 est une vue schématique en coupe verticale d'un dispositif selon l'invention dans un deuxième mode de réalisation.

25 La figure 3 est une vue schématique partielle en coupe verticale d'un dispositif selon l'invention dans un troisième mode de réalisation.

La figure 4 est un graphique illustrant la variation de l'absorbance (en trait continu) et celle 30 de l'aire de fluorescence (en tirets) du difluorure dibenzoylméthanatobore (DBMBF₂), après incorporation

dans les pores d'un MTS par le procédé selon l'invention, en fonction de la durée de la sublimation de ce composé lorsque cette sublimation est réalisée à une pression de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa et une température de 25°C.

5 La figure 5 est un graphique illustrant la variation de l'aire de fluorescence du DBMBF₂, après incorporation dans les pores d'un MTS par le procédé selon l'invention, en fonction de l'absorbance de ce composé lorsque sa sublimation est réalisée à une 10 pression de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa et une température de 25°C.

La figure 6 est un graphique illustrant l'évolution du spectre de fluorescence du DBMBF₂, après incorporation dans les pores d'un MTS par le procédé selon l'invention, en fonction de la durée de la 15 sublimation de ce composé lorsque cette sublimation est réalisée à une pression de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa et une température de 25°C.

La figure 7 est un graphique illustrant l'évolution du spectre d'absorption du DBMBF₂, après 20 incorporation dans les pores d'un MTS par le procédé selon l'invention, en fonction de la durée de la sublimation de ce composé lorsque cette sublimation est réalisée à une pression de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa et une température de 75°C.

25 La figure 8 est un graphique illustrant la variation de l'absorbance du DBMBF₂, après incorporation dans les pores d'un MTS par le procédé selon l'invention, en fonction de la durée de la sublimation de ce composé lorsque cette sublimation est 30 réalisée à une pression de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa et une température de 75°C.

Sur les figures 1 à 3, les mêmes références servent à désigner les mêmes éléments.

**Exposé détaillé de modes de réalisation d'un dispositif
5 selon l'invention**

On se réfère tout d'abord à la figure 1 qui montre un dispositif 10 selon l'invention dans un mode de réalisation spécialement conçu pour incorporer un 10 composé dans les pores d'un matériau poreux par le procédé selon l'invention, tout en contrôlant cette incorporation par des mesures optiques. De plus, ce mode de réalisation est conçu pour effectuer aussi bien une vaporisation qu'une sublimation et ce, quelles que 15 soient la température et la pression choisies.

Comme visible sur la figure 1, ce dispositif comprend deux éléments, à savoir une cuve 11 et un obturateur amovible 21 qui est prévu pour pouvoir être fixé hermétiquement sur la cuve 11 par emboîtement 20 d'un rodage circulaire mâle 12 que présente cette dernière dans un rodage circulaire femelle 22 que comporte l'obturateur 21.

La cuve 11, dans laquelle le matériau poreux est destiné à être placé, est à section droite 25 carrée et est réalisée dans un matériau transparent, de préférence du quartz, afin que les mesures optiques puissent être effectuées au fur et à mesure que se produit la vaporisation ou la sublimation du composé.

A l'opposé du rodage mâle 12, la cuve 11 30 présente un fond plat 13 au centre duquel est fixé un cylindre plein 14 dont la face opposée à celle située

au contact de ce fond est traversée en son diamètre par une rainure 15 munie d'une lamelle flexible 16, par exemple métallique.

Comme visible sur la figure 1, la rainure 5 15 est destinée à loger l'extrémité d'un ou de deux échantillons 30 du matériau poreux devant être traité et à assurer, conjointement avec la lamelle flexible 16, leur immobilisation dans la cuve 11.

Un échantillon de matériau poreux 10 susceptible d'être traité au moyen du dispositif 10 peut se présenter soit sous la forme d'un bloc, soit sous la forme d'une couche mince recouvrant l'une des faces d'un substrat du type lame de quartz, lame de verre ou analogue - auquel cas, deux échantillons, 15 identiques ou différents, peuvent être accolés par contact mutuel de leurs faces opposées à celles recouvertes par le matériau poreux, et maintenus tels quels grâce à la rainure 15 et à la lamelle flexible 16-, soit encore sous la forme de deux couches minces 20 recouvrant chacune l'une des faces d'un même substrat.

Conformément à l'invention, le cylindre 14 est constitué d'un matériau propre à assurer une isolation thermique du ou des échantillons 30 de matériau poreux lorsque la cuve 11 est refroidie ou 25 chauffée. Ce matériau isolant est par exemple du téflon®.

L'obturateur 21 a une double fonction : en effet, il sert, d'une part, à fermer hermétiquement la cuve 11 lorsqu'on le souhaite et, d'autre part, à 30 raccorder cette cuve à une rampe à vide (non représentée sur la figure 1) si l'on désire la mettre

sous vide. De ce fait, il se présente sous la forme d'un tube droit 23 dont une extrémité correspond au rodage circulaire femelle 22 tandis que l'autre extrémité 24 est munie d'un robinet à vide 25. Il porte 5 latéralement un tube coudé 26 qui se termine lui-même par un rodage conique mâle 27 propre à être emboité dans un rodage conique femelle de la rampe à vide, et dont la zone d'abouchement sur le tube droit 23 est située en regard de la zone d'abouchement du conduit 10 interne 28 du robinet à vide 25 sur ce même tube lorsque ce robinet est en position ouverte. Ainsi, la communication entre les tubes 23 et 26 peut être alternativement ouverte ou fermée par rotation de la clé 29 du robinet à vide 25.

15 L'utilisation du dispositif 10 est extrêmement simple. Après avoir déposé au fond de la cuve 11, autour de la base du cylindre 14, le composé devant être vaporisé ou sublimé, par exemple au moyen d'une pipette pasteur ou d'un tuyau souple en téflon®, 20 on insère l'une des extrémités du ou des échantillons du matériau poreux devant être traité dans la rainure 15 du cylindre 14.

On fixe l'obturateur 21 sur la cuve 11, le robinet à vide 25 étant en position fermée.

25 Soit la vaporisation ou la sublimation du composé est prévue pour être réalisée sans utilisation du vide, auquel cas on procède directement à cette vaporisation ou sublimation en chauffant la cuve à la température choisie pour vaporiser ou sublimer le 30 composé.

Soit la vaporisation ou la sublimation du composé est prévue pour être réalisée sous vide, auquel cas on connecte le dispositif 10 à la rampe à vide et on plonge la cuve 11 dans de l'azote liquide ou dans un mélange de carboglace et d'alcool le temps nécessaire pour amener sa température interne à une valeur inférieure à -40°C et éviter ainsi que, lors de la mise sous vide, le composé ne soit brutalement aspiré et dispersé dans tout le volume de la cuve 11. On ouvre alors le robinet à vide 25 et on laisse le vide s'installer dans la cuve 11. Une fois le vide désiré obtenu, on referme ce robinet et on laisse la vaporisation ou la sublimation du composé s'effectuer, éventuellement en présence d'une source de chaleur si la température choisie pour réaliser cette vaporisation ou sublimation est supérieure à la température ambiante.

Il résulte de ce qui précède que le dispositif 10 représenté sur la figure 1 ne permet pas de traiter plus de deux échantillons d'un matériau poreux à la fois.

Aussi la figure 2 illustre un dispositif 40 selon l'invention dans un deuxième mode de réalisation qui permet de traiter en parallèle de six à douze échantillons d'un matériau poreux (selon qu'il s'agit de blocs ou de couches minces déposées sur substrat), tout en permettant un contrôle de ce traitement par des mesures optiques.

Pour ce faire, ce dispositif 40 comprend six dispositifs 10 tels qu'illustrés sur la figure 1, ainsi qu'un raccord "pis de vache" 50 permettant de

relier ces six dispositifs à une seule et même rampe à vide (non représentée sur la figure 2), pour le cas où l'on souhaite établir le vide dans les cuves 11 des dispositifs 10.

5 De ce fait, le raccord 50 comporte, à sa base, six tubulures 51 qui se terminent chacune par un rodage conique femelle 52 propre à s'emboîter sur le rodage conique mâle 36 des dispositifs 10 et, à son sommet, une tubulure 53 munie à son extrémité d'un rodage conique mâle 54 propre à s'emboîter sur un rodage conique femelle de la rampe à vide.

10 Dans la mesure où chaque dispositif 10 est muni d'un obturateur permettant de fermer hermétiquement la cuve 11 qu'il comporte - ce qui 15 supprime tout risque de contamination d'un dispositif à l'autre -, le dispositif 40 offre la possibilité de traiter simultanément des échantillons de matériau poreux par des composés différents, pour autant que ces traitements puissent être réalisés à une même 20 température, la pression pouvant varier d'une cuve à l'autre.

La figure 3 montre un dispositif 60 selon l'invention dans encore un autre mode de réalisation qui est spécialement conçu pour permettre le traitement 25 simultané d'un grand nombre d'échantillons, par exemple à une échelle industrielle, mais sans contrôle de ce traitement par des mesures optiques.

30 Comme visible sur la figure 3, le dispositif 60 comprend trois éléments, à savoir un récipient cylindrique 70, un couvercle amovible 80 qui est prévu pour pouvoir être fixé hermétiquement sur le

récipient 70 par emboîtement et un obturateur 21, également amovible, qui est destiné à être fixé hermétiquement sur le couvercle 80 par coopération d'un rodage circulaire mâle 81 que présente ce dernier dans 5 un rodage circulaire femelle 22 que comporte l'obturateur 21.

Ce dernier ayant la même structure et la même fonction que l'obturateur 21 visible sur la figure 1, à savoir assurer une fermeture hermétique du 10 récipient 70 d'une part, et permettre son raccordement à une rampe à vide d'autre part, il n'est que partiellement représenté sur la figure 3.

Le récipient 70 renferme une pluralité de tubes 71 disposés en rangées et dont le fond est formé 15 par le fond 72 de ce récipient. Ces tubes étant destinés à loger les échantillons 30 de matériau poreux devant être traités, leur paroi 73 est constitué d'un matériau propre à les isoler thermiquement les uns des autres comme du téflon^{*}.

20 Au centre du fond de chaque tube se trouve un cylindre plein 14 ayant la même structure et la même fonction que le cylindre 14 représenté sur la figure 1. Ainsi, les échantillons 30 de matériau poreux sont isolés thermiquement à la fois par la paroi des tubes 25 71 dans lesquels ils sont logés et par le cylindre 14 présent dans ces tubes. Ce cylindre permet de plus de canaliser le gaz né de la vaporisation ou de la sublimation dans les tubes 71 et de favoriser sa diffusion le long des échantillons de matériau poreux.

30 Le dispositif 60 s'utilise selon le même principe que les dispositifs précédents. Toutefois,

comme les tubes 71 ne comportent aucun moyen de fermeture individuel, il ne peut être utilisé que pour traiter l'ensemble des échantillons par un seul et même composé, sous peine de contamination mutuelle des 5 tubes, contrairement au dispositif 40 de la figure 2.

Exposé détaillé de modes de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention

10 **Exemple 1 : incorporation d'un composé organique dans les pores d'un MTS sous forme de monomères**

Dans cet exemple :

15 - le composé organique est un fluorophore, en l'espèce du difluorure dibenzoylméthanatobore (DBMBF₂) qui est typiquement un composé s'hydrolysant en présence de traces d'eau et qui est donc difficile à incorporer dans les pores d'un matériau poreux en milieu solvant.

20 - le MTS est une silice mésoporeuse de la famille des MCM-41 ; sa porosité organisée est donc constituée de pores sphériques creux organisés en structures hexagonales. Le diamètre de ces pores est de 25 Å. Dans le présent exemple, elle est utilisée sous 25 la forme de deux couches minces, de 300 nm (nanomètres) d'épaisseur, recouvrant chacune l'une des faces d'une lame de quartz mesurant 31 cm de long sur 8 cm de large et 1 mm d'épaisseur.

30 - l'incorporation du DBMBF₂ dans les pores de la silice mésoporeuse est réalisée par sublimation DBMBF₂ à une température de 25°C et sous une pression

de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa ($4 \cdot 10^{-5}$ torr), au moyen d'un dispositif tel qu'illustré sur la figure 1, dont la cuve 11 est en quartz, mesure 42 cm de long sur 10 cm de côté, et dont le cylindre 14 situé à l'intérieur de cette cuve est en 5 téflon®.

Pour ce faire, la lame de quartz revêtue des deux couches minces de silice mésoporeuse est introduite dans la cuve 11 du dispositif 10 et insérée dans la rainure du cylindre 14 situé à l'intérieur de 10 cette cuve. On dépose autour de la base de ce cylindre environ 0,5 mg de DBMBF₂. On fixe l'obturateur 21 sur la cuve 11 et on connecte le dispositif à une rampe à vide, le robinet à vide 25 étant en position fermée. On refroidit la cuve 11 en la plongeant dans de l'azote 15 liquide pendant 3 à 4 mn.

Puis, on ouvre tout doucement le robinet à vide 25. Après pompage lent et obtention d'un vide de $5,33 \cdot 10^{-3}$ Pa, on referme ce robinet. On déconnecte le dispositif 10 de la rampe à vide et on plonge la cuve 20 11 dans un bain d'huile chauffé à 25°C, le niveau de l'huile étant ajusté pour chauffer la paroi de la cuve 11 sur toute leur hauteur afin d'éviter que le DBMBF₂ gazeux ne se condense sur ladite paroi, rendant ainsi difficiles les mesures optiques.

25 On laisse la sublimation s'effectuer pendant 11 heures.

On effectue un suivi de l'incorporation du DBMBF₂ dans les pores de la silice mésoporeuse en mesurant, à intervalles réguliers (toutes les heures), 30 l'absorbance à 350 nm et la fluorescence émise par ce composé au niveau de ces couches minces et ce, au moyen

d'un spectrophotomètre Perkin® Lambda 900 et d'un spectrofluorimètre SPEX® Fluorolog 2.

Les résultats de ces mesures sont illustrés sur les figures 4 à 6.

5 La figure 4 représente la variation de l'absorbance à 350 nm (en trait continu) du DBMBF₂ et celle de l'aire de fluorescence (en tirets) du DBMBF₂ obtenue pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm, telles qu'observées au cours des 7 premières
10 heures de la sublimation.

La figure 5 représente, elle, la variation de l'aire de fluorescence du DBMBF₂ en fonction de l'absorbance à 350 nm de ce composé, tandis que la figure 6 représente l'évolution du spectre de fluorescence du DBMBF₂ telle qu'observée pendant toute
15 la durée de la sublimation.

Ces figures montrent que :

– l'absorbance et l'aire de fluorescence du DBMBF₂ varient linéairement en fonction de la durée de
20 la sublimation pour une température donnée (en l'espèce, 25°C) (figure 4),

– l'aire de fluorescence du DBMBF₂ varie également linéairement en fonction de l'absorbance de ce composé (figure 5), et que

25 – le spectre de fluorescence du DBMBF₂ reste inchangé pendant toute la durée de la sublimation.

Ces résultats traduisent la présence, dans les pores de la silice mésoporeuse ainsi traitée, d'une seule espèce fluorescente correspondant à des monomères
30 de DBMBF₂.

Par ailleurs, une absorbance à 350 nm égale à 0,065 est obtenue au bout de 7 heures de sublimation du DBMBF₂.

A titre de comparaison, des essais réalisés 5 par les inventeurs ont montré que lorsque ce composé est incorporé dans les pores de la même silice mésoporeuse par trempage d'échantillons identiques à ceux utilisés ci-dessus dans une solution de DBMBF₂ 10⁻⁵ M dans du cyclohexane exempt de traces d'eau, 10 10 jours de trempage s'avèrent nécessaires pour obtenir, après séchage à l'air libre, une absorbance à 350 nm de 0,065.

Exemple 2 : incorporation d'un composé organique dans 15 les pores d'un MTS sous la forme d'agrégats

Cet exemple ne se distingue du précédent qu'en ce que la sublimation du DBMBF₂ est réalisée à 70°C afin d'augmenter la vitesse d'incorporation de ce 20 composé, et pendant 15 jours.

Dans cet exemple, on effectue également un suivi de l'incorporation du DBMBF₂ dans les couches minces de silice mésoporeuse en mesurant, à différents intervalles (1h30, 3h, 18h30, 21h30, 24h, 26h, 42h, 25 44h, 46h30, 48h30, 50h30, 65h, 67h, 70h, 72h, 74h, 89h45, 91h30, 93h30, 96h30, 98h30, 352h30, 354h30, 356h30, 358h30, 360h30, 362h30), l'absorbance de ce composé entre 300 et 450 nm au niveau de ces couches minces.

30 Les résultats de ces mesures sont illustrés sur les figures 7 et 8.

La figure 7, qui représente l'évolution du spectre d'absorption du DBMBF₂ en fonction de la durée de la sublimation de ce composé, montre qu'au début de la sublimation, l'allure de ce spectre d'absorption reste inchangée mais que son intensité augmente, traduisant un remplissage des pores de la silice mésoporeuse par le DBMBF₂. Puis, on observe un léger décalage spectral qui s'accentue au cours du temps et qui correspond à la formation d'agrégats.

La figure 8, qui représente la variation de l'absorbance à 351 nm du DBMBF₂ en fonction de la durée de la sublimation de ce composé, montre que, pour une longueur d'onde fixe (351 nm), cette variation suit un premier régime linéaire puis s'incurve pour atteindre une valeur plateau correspondant à une saturation des pores de la silice mésoporeuse par le DBMBF₂.

La mesure de l'absorbance sur toute la longueur des couches minces de silice mésoporeuse indique une incorporation homogène du DBMBF₂ dans les pores de ces couches minces.

DOCUMENTS CITES

5

- [1] Beck et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992,
114, 10834
- [2] US-A-5,650,311
- [3] US-A-5,824,526
- [4] Schulz-Ekloff et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 51, 91-138.

10

REVENDICATIONS

1. Procédé d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux choisi parmi les matériaux microporeux et mésoporeux obtenus par le 5 procédé sol-gel, caractérisé en ce qu'il comprend la vaporisation ou la sublimation de ce composé dans une enceinte contenant ledit matériau.

2. Procédé selon la revendication 1, 10 caractérisé en ce que la température à laquelle le composé est vaporisé ou sublimé est inférieure d'au moins 30°C et, de préférence, d'au moins 50°C à sa température de décomposition thermique.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la température à laquelle le composé est vaporisé ou sublimé est au plus égale à 200°C.

20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé est vaporisé ou sublimé sous vide, auquel cas il comprend :

a) la mise sous vide de l'enceinte 25 contenant le composé et le matériau poreux jusqu'à obtention du vide désiré, et optionnellement

b) le chauffage de l'enceinte à la température choisie pour vaporiser ou sublimer le composé.

30 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'enceinte contenant le composé

et le matériau poreux est refroidie à une température inférieure ou égale à -40°C juste avant sa mise sous vide.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour vaporiser ou sublimer le composé à une température supérieure à la température ambiante, l'enceinte contenant le composé et le matériau poreux est chauffée 10 par immersion dans un bain d'huile maintenu à la température choisie pour vaporiser ou sublimer le composé.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau poreux est isolé thermiquement de la paroi et du fond de l'enceinte.

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une ou plusieurs opérations de contrôle de l'incorporation du composé dans les pores du matériau poreux.

25 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le contrôle est réalisé par des mesures optiques.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau poreux présent dans l'enceinte est sous la

forme d'un bloc ou d'une ou plusieurs couches minces recouvrant l'une et/ou l'autre des faces d'un substrat inerte.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau poreux est un matériau inorganique ou hybride organique-inorganique.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau poreux est un matériau mésoporeux aux tensioactifs structurants (MTS).

15 13. Dispositif (10, 40, 60) d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux choisi parmi les matériaux microporeux et mésoporeux obtenus par le procédé sol-gel, caractérisé en ce qu'il comprend :

20 - une enceinte (11, 70) munie d'une ouverture,

 - des moyens pour immobiliser au moins un échantillon du matériau poreux dans l'enceinte,

25 - des moyens pour isoler thermiquement cet échantillon de la paroi et du fond de l'enceinte,

 - des moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte, et

 - des moyens pour raccorder l'enceinte à un système producteur de vide.

14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que les moyens pour immobiliser l'échantillon de matériau poreux servent aussi de moyens pour l'isoler thermiquement de la paroi et du fond de l'enceinte.

15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que les moyens pour immobiliser l'échantillon de matériau poreux et l'isoler thermiquement de la paroi et du fond de l'enceinte comprennent un support (14) constitué d'un matériau isolant, qui est solidaire du fond (13) de l'enceinte et qui est muni de moyens (15, 16) pour maintenir ledit échantillon.

15

16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte servent aussi de moyens pour la raccorder au système producteur de vide.

17. Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte et la raccorder au système producteur de vide comprennent un obturateur (21) constitué par un premier tube (23) qui est muni, à l'une de ses extrémités, de moyens (22) pour sa fixation hermétique sur l'enceinte et, à l'autre de ses extrémités, d'un robinet à vide (25), et qui porte latéralement un deuxième tube (26) terminé par des moyens (27) pour sa connexion au système producteur de

vide, la zone d'abouchement du deuxième tube sur le premier étant telle que la communication entre ces deux tubes peut être fermée ou ouverte par rotation du robinet à vide.

5

18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que l'enceinte (11) est constituée d'un matériau transparent.

10

19. Dispositif selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'enceinte (11) est une cuve optique à quatre faces.

15

20. Dispositif (40) selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend de plus des moyens (50) pour le raccorder conjointement avec au moins un dispositif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 13 à 20 19, à un système producteur de vide.

21. Dispositif (60) selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'enceinte contient une pluralité de tubes (71) propres à contenir chacun au moins un échantillon de matériau poreux, chaque tube étant muni de moyens pour immobiliser l'échantillon qu'il contient et de moyens pour l'isoler thermiquement des autres tubes, du fond (72) de l'enceinte, et, le cas échéant, de la paroi de cette enceinte.

30

22. Dispositif selon la revendication 21, caractérisé en ce que les moyens pour immobiliser l'échantillon de matériau poreux servent aussi à l'isoler thermiquement du fond (72) de l'enceinte.

5

23. Dispositif selon la revendication 22, caractérisé en ce que les moyens pour immobiliser l'échantillon de matériau poreux et l'isoler thermiquement du fond (72) de l'enceinte comprennent un support (14) constitué d'un matériau isolant, qui est solidaire du fond (72) de l'enceinte et qui est muni de moyens (15, 16) pour maintenir ledit échantillon.

24. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que les moyens pour isoler thermiquement l'échantillon de matériau poreux des autres tubes (71) et, le cas échéant, de la paroi de l'enceinte sont constitués par la paroi (73) du tube (71) dans lequel il se trouve, cette paroi étant formée d'un matériau isolant.

25. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, caractérisé en ce que les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte servent également de moyens pour la raccorder au système producteur de vide.

26. Dispositif selon la revendication 25, caractérisé en ce que les moyens pour fermer hermétiquement l'enceinte et pour la raccorder au système producteur de vide comprennent un couvercle

(80) apte à être fixé hermétiquement sur l'enceinte ainsi qu'un obturateur (21) constitué par un premier tube (23) qui est muni, à l'une de ses extrémités, de moyens (22) pour sa fixation hermétique sur le 5 couvercle et, à l'autre de ses extrémités, d'un robinet à vide (25), et qui porte latéralement un deuxième tube (26) terminé par des moyens (27) pour sa connexion au système producteur de vide, la zone d'abouchement du deuxième tube sur le premier étant telle que la 10 communication entre ces deux tubes peut être ouverte ou fermée par rotation du robinet à vide.

27. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou d'un dispositif 15 selon l'une quelconque des revendications 13 à 26 pour incorporer un composé organique sous la forme de monomères dans les pores d'un matériau poreux choisi parmi les matériaux microporeux et mésoporeux obtenus par le procédé sol-gel.

20

28. Utilisation selon la revendication 27, caractérisée en ce que le matériau poreux est un matériau mésoporeux aux tensioactifs structurants (MTS).

25

29. Utilisation selon la revendication 27 ou la revendication 28, caractérisée en ce que le matériau poreux se présente sous la forme d'un bloc ou d'une ou plusieurs couches minces recouvrant l'une 30 et/ou l'autre des faces d'un substrat inerte.

30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée en ce que le composé est un marqueur ou un ligand couplé à un marqueur.

5

31. Utilisation selon la revendication 30, caractérisée en ce que le composé est choisi parmi les fluorophores, les luminophores et les chromophores.

10

32. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 26 pour la fabrication d'un capteur ou multicapteur chimique.

15

33. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée en ce que le capteur ou multicapteur chimique est destiné à la détection ou le dosage de polluants atmosphériques ou de gaz utilisés dans la microélectronique.

20

1 / 6

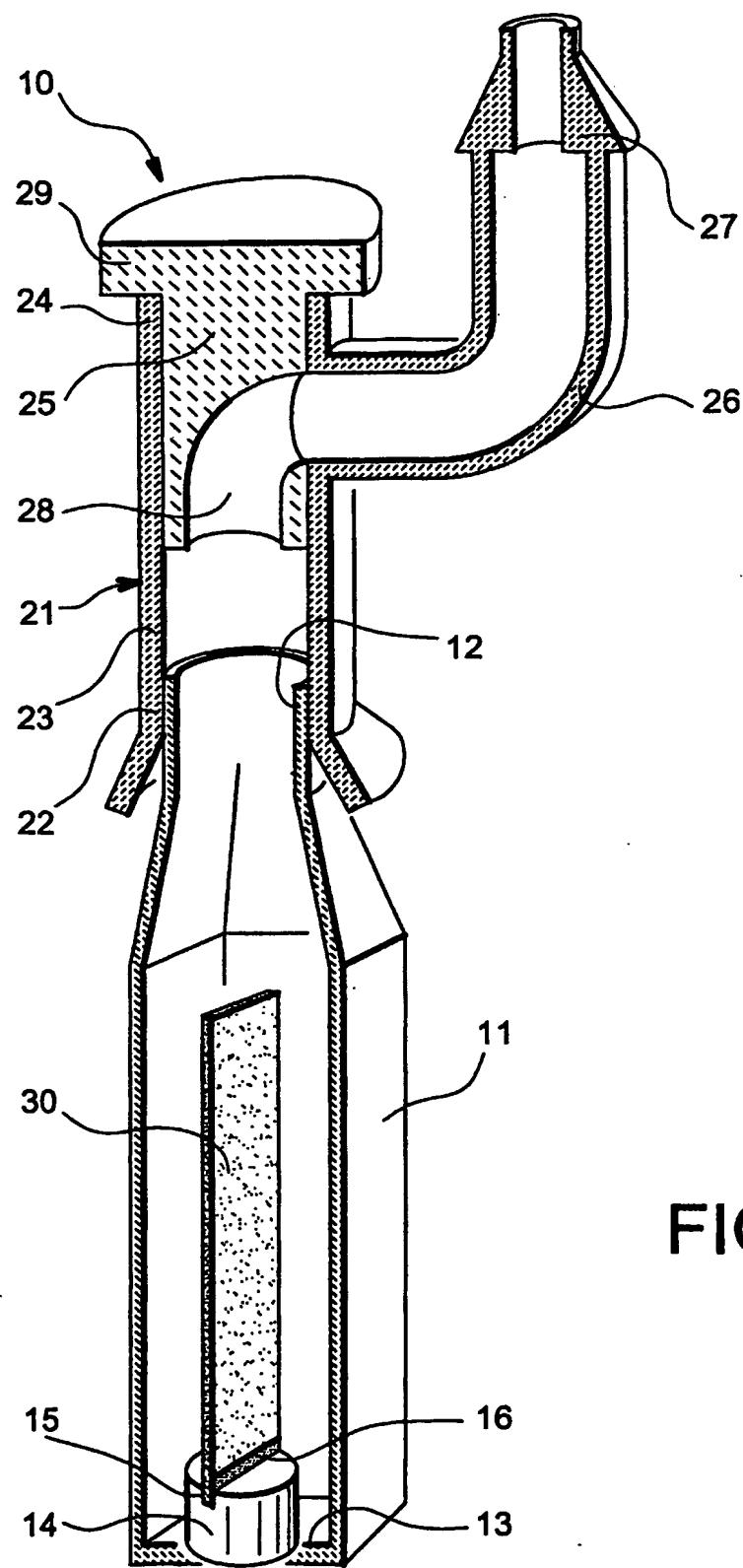


FIG. 1

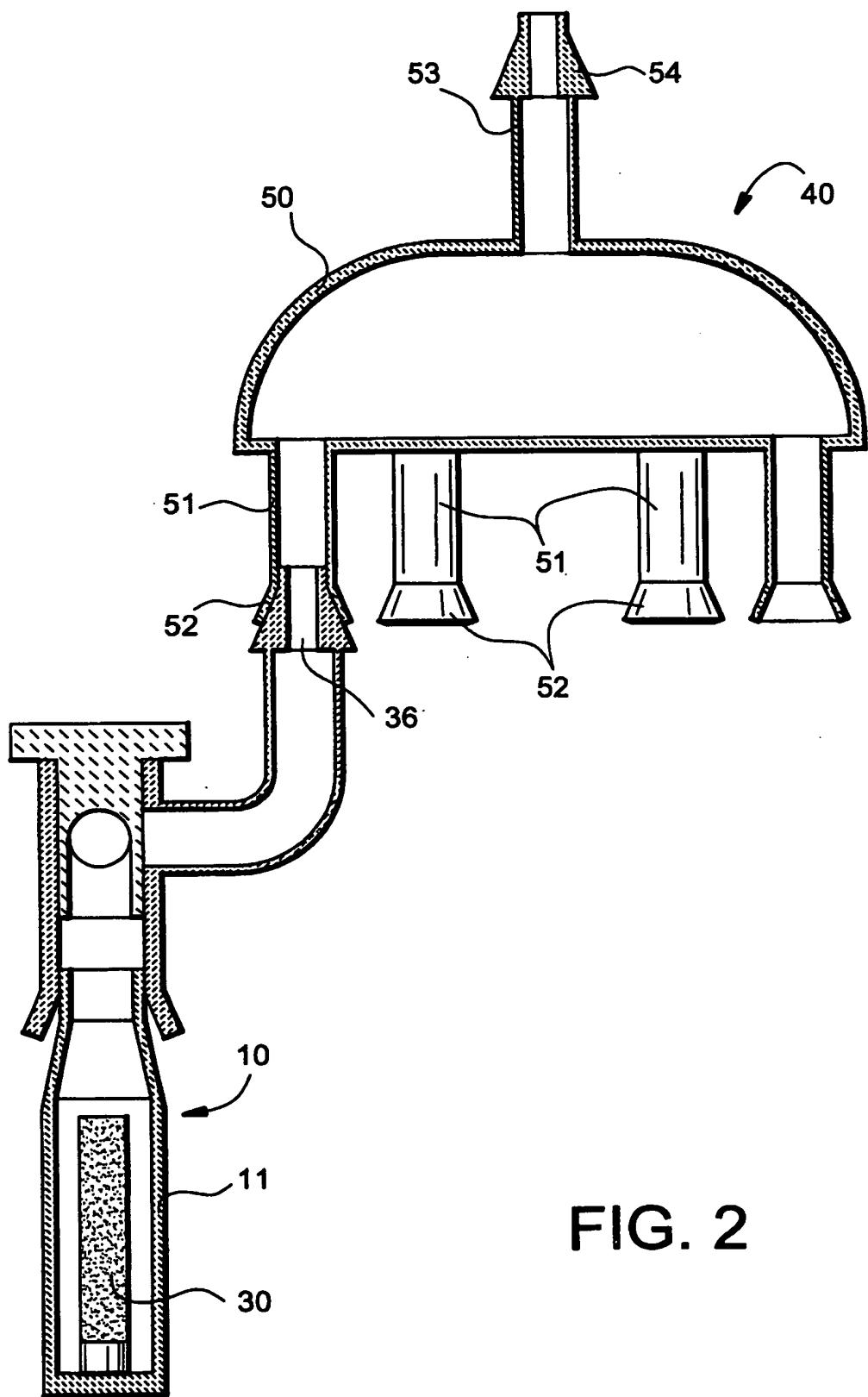


FIG. 2

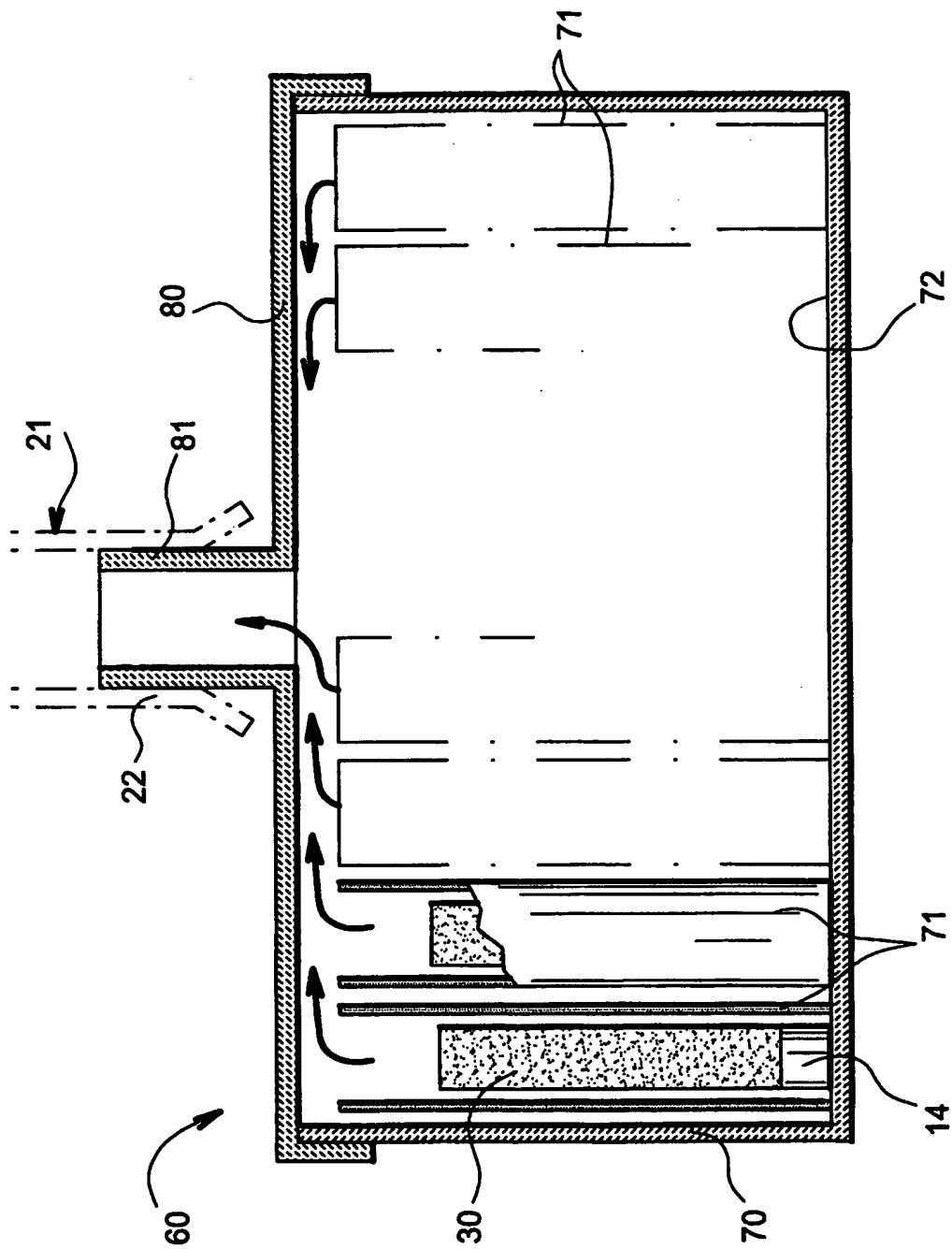


FIG. 3

4 / 6

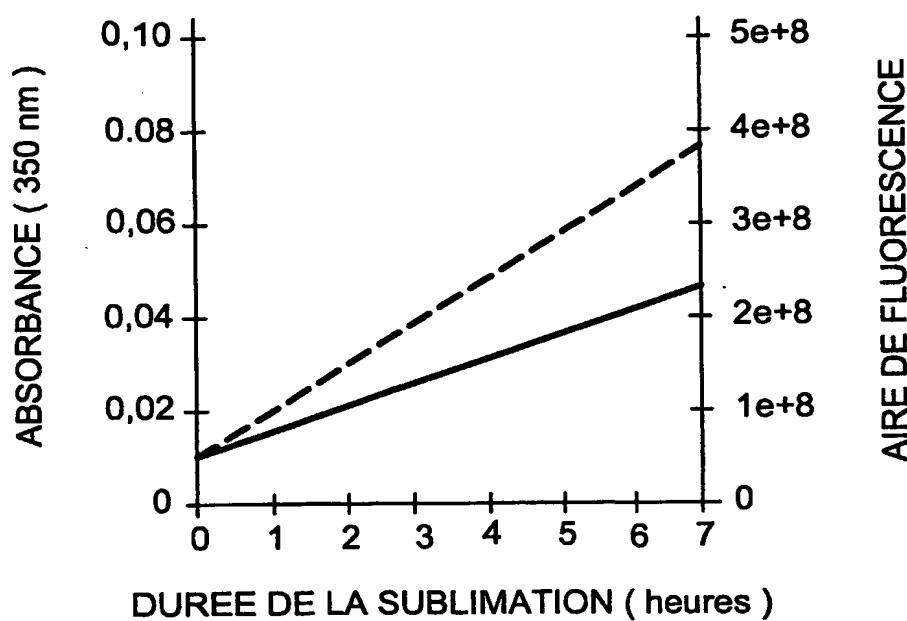


FIG. 4

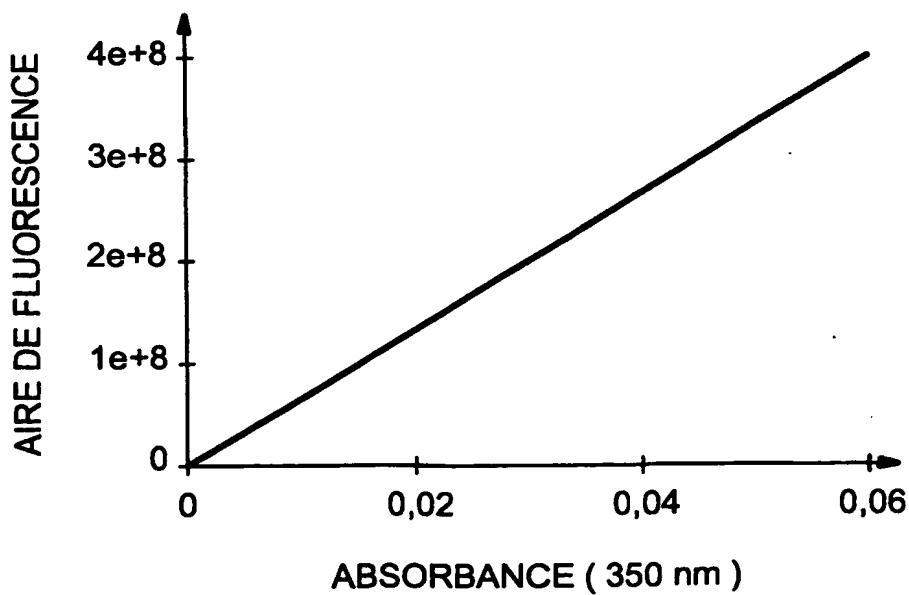


FIG. 5

5 / 6

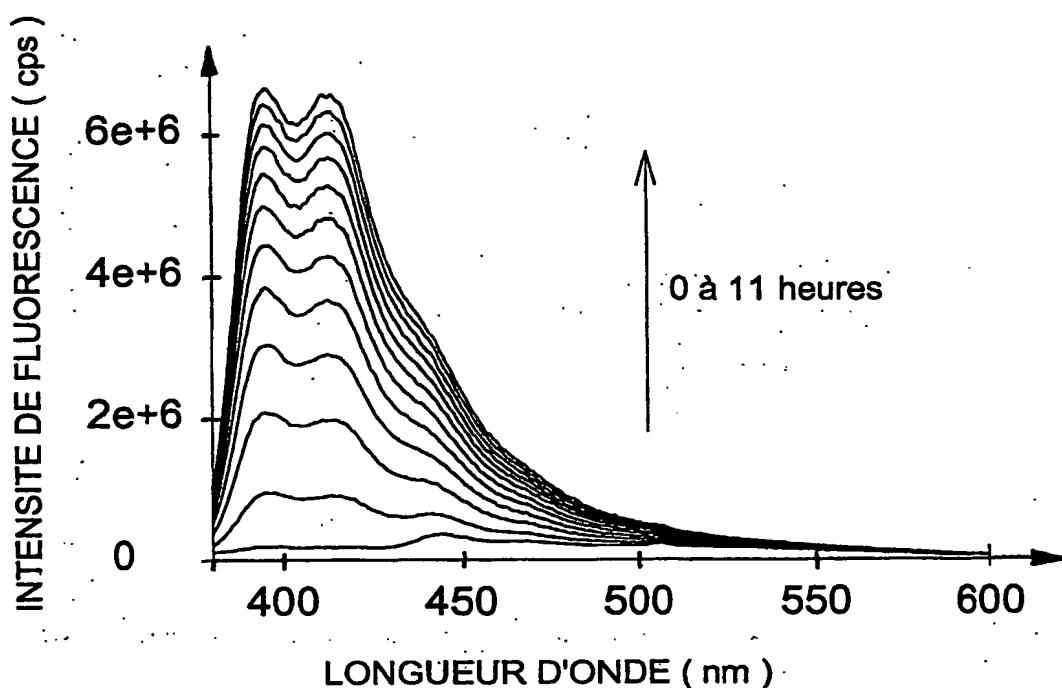


FIG. 6

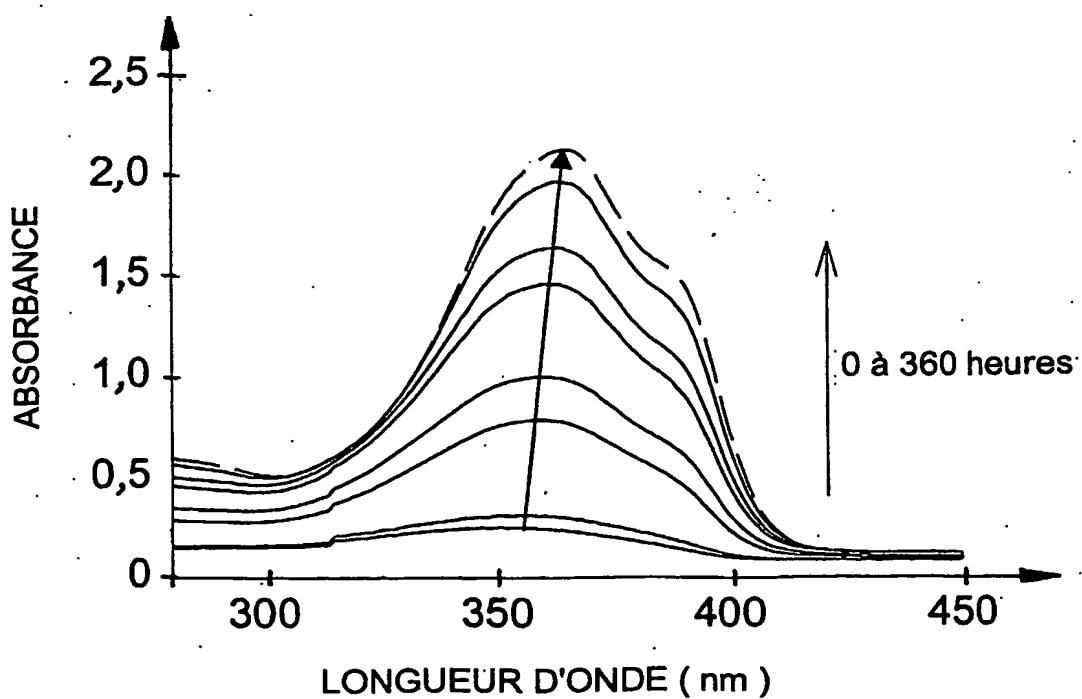


FIG. 7

6 / 6

ABSORBANCE
(351 nm)

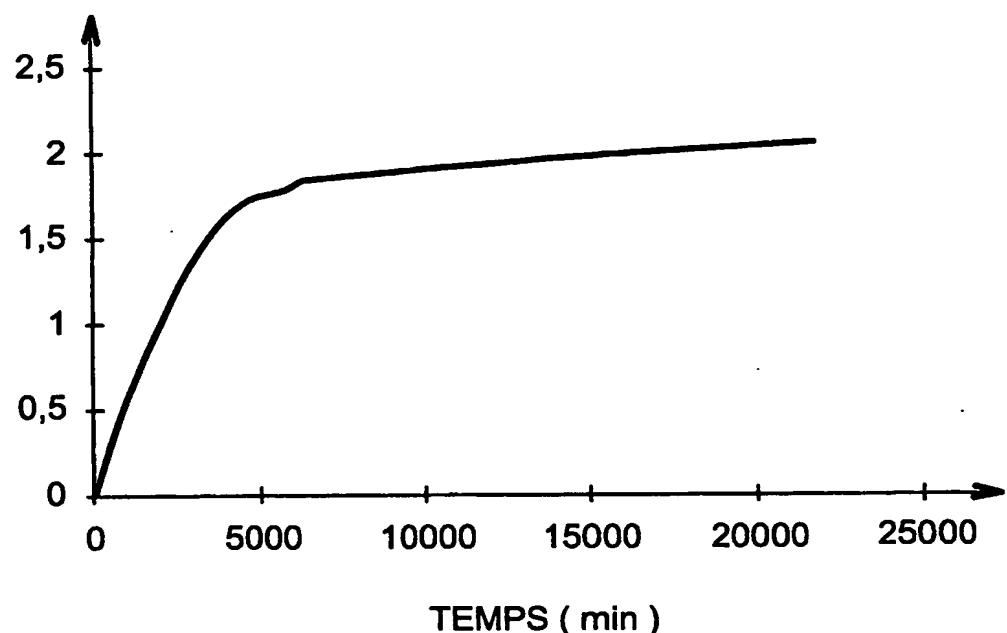


FIG. 8

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAÎTE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
18 décembre 2003 (18.12.2003)

PCT

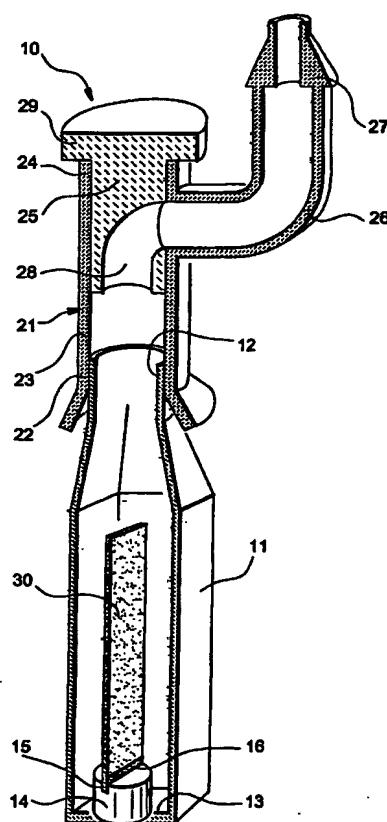
(10) Numéro de publication internationale
WO 2003/104517 A3

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C23C 14/04, 14/12
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/001696
- (22) Date de dépôt international : 6 juin 2003 (06.06.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 02/07135 11 juin 2002 (11.06.2002) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : TRAN-THI, Thu-Hoa [FR/FR]; 11, allée des Peupliers, F-77310 ST FARGEAU-PONTHIERRY (FR). TRUONG, Thanh-Toan [FR/FR]; 18 rue du Potager, F-93140 BONDY (FR).
- (74) Mandataires : LENOIR, Sophie etc.; c/o BREVATOME, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).
- (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR INCORPORATING A COMPOUND IN THE PORES OF A POROUS MATERIAL AND USES THEREOF

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF D'INCORPORATION D'UN COMPOSE DANS LES PORES D'UN MATERIAU PORREUX ET LEURS UTILISATIONS



(57) Abstract: The invention concerns a method and device for incorporating a compound in the pores of a porous material selected among microporous and mesoporous materials obtained by sol-gel process, as well as the uses of said method and said device. The method comprises vaporization or sublimation of the compound in a chamber containing the porous material. The invention is useful for doping microporous or mesoporous materials obtained by sol-gel process and, in particular, materials mesoporous relative to structuring surfactants, for making chemical sensors and multisensors, molecular sieves, selective filtering membranes, stationary phases for chromatography, optical or optoelectronic materials.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé et à un dispositif d'incorporation d'un composé dans les pores d'un matériau poreux choisi parmi les matériaux microporeux et mésoporeux obtenus par le procédé sol-gel, ainsi qu'aux utilisations de ce procédé et de ce dispositif. Le procédé comprend la vaporisation ou la sublimation du composé dans une enceinte contenant le matériau poreux. Utilisations : dopage de matériaux microporeux et mésoporeux obtenus par le procédé sol-gel et, en particulier, de matériaux mésoporeux aux tensioactifs structurants, pour la fabrication de capteurs et multicapteurs chimiques, de tamis moléculaires, de membranes sélectives pour la filtration, de phases stationnaires pour la chromatographie, de matériaux optiques ou optoélectroniques.



SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés (regional)** : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) **Date de publication du rapport de recherche internationale:**

1 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/03/01696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C23C14/04 C23C14/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 132 493 A (KIDO JUNJI ; INTERNAT MFG AND ENGINEERING S (JP)) 12 September 2001 (2001-09-12) paragraph '0025! ----	10,27-33
X	----	13-16, 22,23,25

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2003

Date of mailing of the international search report

05/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brisson, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern.	Application No
PCT	03/01696

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SCHULZ-EKLOFF G ET AL: "Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 51, no. 2, 30 January 2002 (2002-01-30), pages 91-138, XP004335458 ISSN: 1387-1811 paragraph '02.3! --- paragraph '03.1! paragraph '3.2.1! paragraph '3.2.1.2.!	1-4,11
Y	---	12,27, 30-33
X	VAN KONINGSVELD H ET AL: "Preparation and structure of crystals of zeolite H-ZSM-5 loaded with p-nitroaniline" MICROPOROUS MATER;MICROPOROUS MATERIALS MAR 1997 ELSEVIER SCIENCE B.V., AMSTERDAM, NETHERLANDS, vol. 9, no. 1-2, March 1997 (1997-03), pages 71-81, XP002235048 paragraph '002.!; figure 2 ---	1-4,8, 11,16,17
Y	---	27,30-33
X	HOFFMANN K ET AL: "Optical characterization of organized adsorbates in zeolite microcrystals: Polarized absorption spectroscopy" ZEOLITES, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, US, vol. 16, no. 4, 1 April 1996 (1996-04-01), pages 281-286, XP004033291 ISSN: 0144-2449 paragraph 'EXPERIMENTAL! ---	1-4,11
X	HOFFMANN K ET AL: "PHOTOINDUCED SWITCHING IN NANOCOMPOSITES OF AZOBENZENE AND MOLECULAR SIEVES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 9, no. 7, 1 June 1997 (1997-06-01), pages 567-570, XP000694707 ISSN: 0935-9648 page 570, paragraph EXPERIMENTAL ---	1-4,11
Y	---	27,30-33
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern.	Application No.
PCT	03/01696

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JACOBS G ET AL: "Characterization of the morphology of Pt clusters incorporated in a KL zeolite by vapor phase and incipient wetness impregnation. Influence of Pt particle morphology on aromatization activity and deactivation" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 188, no. 1-2, 5 November 1999 (1999-11-05), pages 79-98, XP004271986 ISSN: 0926-860X paragraph '2.1.!' -----	1-4,8,9, 11
X	US 4 882 232 A (BUGNET BERNARD ET AL) 21 November 1989 (1989-11-21) column 2, line 31-44 -----	1,4,10
Y	MACCRAITH B D ET AL: "Sol-gel coatings for optical chemical sensors and biosensors" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 29, no. 1, 1 October 1995 (1995-10-01), pages 51-57, XP004000851 ISSN: 0925-4005 page 56, column 1, line 12-15 -----	10,12, 27-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR 03/01696

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1132493	A	12-09-2001	CN EP JP US	1320718 A 1132493 A2 2001323367 A 2001021415 A1	07-11-2001 12-09-2001 22-11-2001 13-09-2001
US 4882232	A	21-11-1989	FR DE EP JP JP	2558485 A1 3569000 D1 0151064 A2 2614841 B2 61076686 A	26-07-1985 27-04-1989 07-08-1985 28-05-1997 19-04-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar nationale No
PCT 03/01696

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C14/04 C23C14/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 132 493 A (KIDO JUNJI ; INTERNAT MFG AND ENGINEERING S (JP)) 12 septembre 2001 (2001-09-12) alinéa '0025!	10, 27-33
X	---	13-16, 22, 23, 25

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 novembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/12/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Brisson, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/AU93/01696

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	SCHULZ-EKLOFF G ET AL: "Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 51, no. 2, 30 janvier 2002 (2002-01-30), pages 91-138, XP004335458 ISSN: 1387-1811 alinéa '02.3! alinéa '03.1! alinéa '3.2.1! alinéa '3.2.1.2.!	1-4,11
Y		12,27, 30-33
X	VAN KONINGSVELD H ET AL: "Preparation and structure of crystals of zeolite H-ZSM-5 loaded with p-nitroaniline" MICROPOROUS MATER;MICROPOROUS MATERIALS MAR 1997 ELSEVIER SCIENCE B.V., AMSTERDAM, NETHERLANDS, vol. 9, no. 1-2, mars 1997 (1997-03), pages 71-81, XP002235048 alinéa '002.!; figure 2	1-4,8, 11,16,17
Y		27,30-33
X	HOFFMANN K ET AL: "Optical characterization of organized adsorbates in zeolite microcrystals: Polarized absorption spectroscopy" ZEOLITES, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, US, vol. 16, no. 4, 1 avril 1996 (1996-04-01), pages 281-286, XP004033291 ISSN: 0144-2449 alinéa 'EXPERIMENTAL!'	1-4,11
Y		27,30-33
X	HOFFMANN K ET AL: "PHOTOINDUCED SWITCHING IN NANOCOMPOSITES OF AZOBENZENE AND MOLECULAR SIEVES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 9, no. 7, 1 juin 1997 (1997-06-01), pages 567-570, XP000694707 ISSN: 0935-9648 page 570, alinéa EXPERIMENTAL	1-4,11
Y		27,30-33
	-/-	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande No
PCT/03/01696

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JACOBS G ET AL: "Characterization of the morphology of Pt clusters incorporated in a KL zeolite by vapor phase and incipient wetness impregnation. Influence of Pt particle morphology on aromatization activity and deactivation" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 188, no. 1-2, 5 novembre 1999 (1999-11-05), pages 79-98, XP004271986 ISSN: 0926-860X alinéa '2.1.!' ----	1-4, 8, 9, 11
X	US 4 882 232 A (BUGNET BERNARD ET AL) 21 novembre 1989 (1989-11-21) colonne 2, ligne 31-44 ----	1, 4, 10
Y	MACCRAITH B D ET AL: "Sol-gel coatings for optical chemical sensors and biosensors" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 29, no. 1, 1 octobre 1995 (1995-10-01), pages 51-57, XP004000851 ISSN: 0925-4005 page 56, colonne 1, ligne 12-15 ----	10, 12, 27-33

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De **nationale No**
PCT/FR 03/01696

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1132493	A	12-09-2001	CN EP JP US	1320718 A 1132493 A2 2001323367 A 2001021415 A1	07-11-2001 12-09-2001 22-11-2001 13-09-2001
US 4882232	A	21-11-1989	FR DE EP JP JP	2558485 A1 3569000 D1 0151064 A2 2614841 B2 61076686 A	26-07-1985 27-04-1989 07-08-1985 28-05-1997 19-04-1986